(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 13. Oktober 2005 (13.10.2005)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer $WO\ 2005/094582\ A1$

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 43/90 // (A01N 43/90, 37:52)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002846
- (22) Internationales Anmeldedatum:

17. März 2005 (17.03.2005)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 014 286.6 22. März 2004 (22.03.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO, Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Str.10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str.30, 76829 Godramstein (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr.8, 67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestr. 21, 56288 Kastellaun (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES
- (54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN
- (57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures, containing the following in a synergistically effective quantity as active components: 1) the triazolopyrimidine derivative of formula (I); and 2) a phenylamidine derivative of formula (II), in which the variables are defined as follows: R¹, R⁴, R⁵ represent alkyl, alkenyl or alkynyl; R², R³ represent cyano, alkyl, alkenyl, alkonyl, alkoxy, alkoxyalkyl, benzyloxy or alkylcarbonyl; m represents 0 or 1; A represents a direct bond, -O-, -S-, NR⁴, CHRc or -O-CHRc, R⁶ represents phenyl or a five- or six-membered saturated, partially unsaturated or aromatic heterocycle, containing between one and four heteroatoms from the group comprising O, N or S, whereby the groups can be substituted according to the description. The invention also relates to a method for controlling pathogenic fungi using mixtures of compounds (I) and (II), to the use of compounds (I) and (II) for producing mixtures of this type and to agents that contain said mixtures.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten: 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel (I); und 2) ein Phenylamidinderivat der Formel (II), in der die Variablen folgende Bedeutungen haben: R¹, R⁴, R⁵ Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl; R², R³ Cyano, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Benzyloxy oder Alkylcarbonyl; m 0 oder 1; A eine direkte Bindung, -O-, -S-, NR⁴, CHRe oder -O-CHRe; R⁶ Phenyl oder fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S; wobei die Gruppen gemäß der Beschreibung substituiert sein können; in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung (I) mit der Verbindung (II) und die Verwendung der Verbindung (I) mit der Verbindung en enthalten.



WO 2005/094582 PCT/EP2005/002846

#### Fungizide Mischungen

#### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
  - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) ein Phenylamidinderivat der Formel II,

$$R^{2} \xrightarrow{R^{1}} R^{4} \xrightarrow{R^{5}_{m}} R^{6}$$

in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

15

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, welche unsubstituiert sind oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>a</sup> substituiert sein können:

20

R<sup>a</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio oder Phenyl, welches substituiert sein kann durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio;

25

R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> können gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyalkyl, Benzyloxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, welche unsubstituiert sind oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>a</sup> substituiert sein können;

30

R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, welche unsubstituiert sind oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>b</sup> substituiert sein können:

 $R^b$  eine der bei  $R^a$  genannten Gruppen, Cyano, C(=O) $R^c$ , C(=S) $R^c$  oder  $S(O)_pR^c$ ,

5

R° C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino oder Phenyl, welches substituiert sein kann durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio;

10

m 0 oder 1;

- R<sup>5</sup> eine der bei R<sup>4</sup> genannten Gruppen;
- A eine direkte Bindung, -O-, -S-, NR<sup>d</sup>, CHR<sup>e</sup> oder --O-CHR<sup>e</sup>;

  R<sup>d</sup>,R<sup>e</sup> eine der bei R<sup>a</sup> genannten Gruppen;
- Phenyl oder fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei die Gruppen R<sup>6</sup> unsubstituiert sind oder durch eine bis drei R<sup>f</sup> substituiert sein können:

eine der bei R<sup>b</sup> genannten Gruppen oder

Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl,
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxyalkyl,
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Cyanooxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>Cycloalkyl oder Phenoxy, wobei die cyclischen Gruppen substituiert sein können durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio;

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Die Verbindungen II, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (WO 00/46184).

Mischungen von Triazolopyrimidinen mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6 268 371 allgemein bekannt.

10

Mischungen der Verbindungen II mit anderen Wirkstoffen sind aus WO 03/024219 bekannt.

- Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen
  Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).
- Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und einer der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindunge I und einer der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

25

30

35

40

Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt-, Beizund Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Bananen, Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Kartoffeln, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Tomaten, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Blumeria graminis (echter Mehltau) an Getreide, Erysiphe cichoracearum und

Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis an Äpfeln, Bipolaris- und Drechslera-Arten an Getreide, Reis und Rasen, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Mycosphaerella-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Phakopsora pachyrhizi und P. meibomiae an Soja, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Pseudoperonospora-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindung I und die Verbindungen II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Bei den in Formel II angegebenen Definitionen der Variablen wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

5

10

35

40

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

WO 2005/094582 5 PCT/EP2005/002846

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4. 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-5 Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-10 Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-15 pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-20 2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können:

25

40

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder
10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position,
z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

- fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:
- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;
  - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome:
     6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;
- Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Verbindungen II sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

R<sup>1</sup> bedeutet Wasserstoff:

30

40 R<sup>2</sup> bedeutet C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, wie Methyl und Ethyl, insbesondere Methyl,

R³ bedeutet C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, wie Methyl und Ethyl, insbesondere Ethyl;

R<sup>4</sup> bedeutet C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl;

5

R<sup>5</sup> bedeutet C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere Methyl;

m bedeutet 1, wobei R<sup>5</sup> in para-Stellung zu R<sup>4</sup> steht;

10 A bedeutet Sauerstoff (-O-);

R<sup>6</sup> bedeutet Phenyl, welches bevorzugt unsubstituiert oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>f</sup>, insbesondere durch eine oder zwei Gruppen R<sup>f</sup>, substituiert ist;

15 R<sup>f</sup> bedeutet Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl und tert. Butyl und Halogenalkyl, insbesondere Trifluormethyl.

Die Gruppen Rf stehen bevorzugt in 3- oder 3,4-Stellung.

Für die bestimmungsgemäße Verwendung in Mischung mit der Verbindung I kommen insbesondere die folgenden Verbindungen der Formel IIA in Frage:

$$R^3$$
  $CH_3$   $R^f$  IIA

Nr.	R <sup>2</sup>	R³	R <sup>f</sup>	R <sup>ff</sup>
II-1	CH₃	CH₂CH₃	CF₃	Cl
II-2	CH₃	CH₂CH₃	CF <sub>3</sub>	F
II-3	CH₃	CH₃	CF₃	Н
11-4	CH₂CH₃	CH₂CH₃	CF₃	Н
II-5	CH₃	CH₃	C(CH₃)₃	Н
II-6	CH₂CH₃	CH₂CH₃	C(CH₃)₃	H
11-7	CH₃	CH₃	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-	Н
II-8	CH₂CH₃	CH₂CH₃	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-	Н
11-9	CH₃	CH₃	CI	CI
II-10	CH₂CH₃	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CI	Cl

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

- 5 Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.
- Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure, und Alkansäuren, wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure,
  sowie Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure und 2-Acetoxybenzoesäure in Betracht.
- Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metallionen können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.
  - Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
  - Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:

• Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,

25

- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyprodinil,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder
   Streptomycin,

- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Penthiopyrad, Picobenzamid, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
  - Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
  - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
  - Schwefel,

5

40

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Phosphorige Säure, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
  - Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Enestroburin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
  - Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolylfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt.

Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 angewandt.

- Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.
- Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 1000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 900 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.
- Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.
  - Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 500 g/ha, insbesondere 40 bis 350 g/ha.
- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.
- Das Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen erfolgt durch die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus der Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

 Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

10

15

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare
 Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,
 Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen O,01 und 95 Gew.-%, vorzugs-40 weise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

5

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
- 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

10

- B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

15

- C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
- 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

20

25

30

- D) Emulsionen (EW, EO)
- 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- E) Suspensionen (SC, OD)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG) 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
- 40 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln so-

wie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

#### 2. Produkte für die Direktapplikation

5

#### H) Stäube (DP)

5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % fein teiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

### 10 I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

#### 15 J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern,

20 Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber
- Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.
- Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

10

15

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

20

25

30

35

Die Wirkstoffe wurden getrennt als eine Stammlösung aufbereitet mit 25 mg Wirkstoff, welcher mit einem Gemisch aus Aceton und/oder DMSO und dem Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) im Volumen-Verhältnis Lösungsmittel-Emulgator von 99 zu 1 ad 10 ml aufgefüllt wurde. Anschließend wurde ad 100 ml mit Wasser aufgefüllt.. Die Wirkstoffe oder Mischungen wurden entsprechend der angegebenen Konzentration mit Wasser verdünnt bzw. gemischt.

Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora* teres bei 1 Tag protektiver Anwendung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte "Hanna" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyrenophora [syn. Drechslera] teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

WO 2005/094582 PCT/EP2005/002846

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet:

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

5

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

10

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, <u>15</u>, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

#### 20 Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

30

Tabelle A – Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff /	Wirkstoffkonzentration	Wirkungsgrad in % der	
Delable	Mischungsverhältnis	in der Spritzbrühe [ppm]	unbehandelten Kontrolle	
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(89 % Befall)	
2	- 1	5	78	
<b></b>	•	1,25	55	
3	II-6	5	0	
3	II-O	1,25	0	

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
. 4	I + II-6 5 + 1,25 ppm 4:1	100	78
5	I + II-6 1,25 + 5 ppm 1:4	83	55

<sup>\*)</sup> berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen aufgrund des starken Synergismus in allen Mischungsverhältnissen deutlich besser wirksam sind, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

5

15

20

25

30

#### Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, enthaltend
  - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

10 2) ein Phenylamidinderivat der Formel II,

$$R^{2} \xrightarrow{N} N \xrightarrow{R^{5}_{m}} R^{1} \xrightarrow{R^{4}} A^{R^{6}}$$

in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

- R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, welche unsubstituiert sind oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>a</sup> substituiert sein können:
  - R<sup>a</sup> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio oder
    Phenyl, welches substituiert sein kann durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio;
- R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> können gleich oder verschieden sein und Wasserstoff, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyalkyl, Benzyloxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, welche unsubstituiert sind oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>a</sup> substituiert sein können;
- R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl, welche unsubstituiert sind oder durch eine bis drei Gruppen R<sup>b</sup> substituiert

sein können:

$R^b$	eine der bei Ra genannten Gruppen,	Cyanio,	C(=0)R°,	C(=S)Rc
	oder S(O) <sub>p</sub> R <sup>c</sup> ,		•	

5

R° C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino oder

Phenyl, welches substituiert sein karnn durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio;

10

m 0 oder 1:

15

R<sup>5</sup> eine der bei R<sup>4</sup> genannten Gruppen;

A eine direkte Bindung, -O-, -S-, NR<sup>d</sup>, CHR<sup>e</sup> oder —O-CHR<sup>e</sup>;

R<sup>d</sup>,R<sup>e</sup> eine der bei R<sup>a</sup> genannten Gruppen;

20

R<sup>6</sup> Phenyl oder fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, wobei die Gruppen R<sup>6</sup> unsubstituiert sind oder durch eine bis drei R<sup>f</sup> substituiert sein können:

25

eine der bei R<sup>b</sup> genannten Gruppen oder
Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)a mino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxyalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Cyanooxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Phenoxy, wob ei die cyclischen
Gruppen substituiert sein können durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkoxy oder
C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio;

30

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Phenylamidinderivat eine Verbindung der Formel IIA;

$$R^{2}$$
 $N$ 
 $N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $R^{f}$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> Methyl und Ethyl;

R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup> Methyl;

10

30

5 Rf,Rff Halogen, Alkyl und Halogenalkyl.

- 3. Fungizide Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.
- 4. Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 5. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, d adurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu
  schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge
  der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 7. Verfahren nach Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 oder die Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 5 g/ha bis 1000 g/ha aufwend et.
  - 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichmet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 oder die Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 1 bis 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
  - 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 10. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intermediation No PCT/EP2005/002846

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
I A. CLASSI I IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/90		
	//(A01N43/90,37:52)		
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)	
IPC 7	A01N	on symbols)	
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields se	earched
Fleetvenio			
	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used	)
FLO-TU	ternal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID	COMPANY;	-
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT)	·	
	29 March=2000 (2000-03-29) cited in the application		
	the whole document		
Α	WO 03/024219 A (AVENTIS CROPSCIEN		
	LABOURDETTE, GILBERT; ZUNDEL, JEA		
	LAPPA) 27 March 2003 (2003-03-27) cited in the application		
	the whole document		-
			,
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed i	n annex.
° Special ca	tegories of cited documents:	"T" later document published after the inte	
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but cory underlying the
	locument but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the c	laimed invention
"L" docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do	be considered to cument is taken alone
citation	or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the c cannot be considered to involve an inv	laimed invention
"O" docume other n	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or neans	document is combined with one or mo ments, such combination being obviou	re other such docu-
*P* docume	nt published prior to the international filing date but	In the art.	•
	actual completion of the international search	"&" document member of the same patent	
	completion of the international obtains	Date of mailing of the international sea	on report
1	2 May 2005	25/05/2005	
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer	<del>-</del>
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, F	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intermenal Application No
PCT/EP2005/002846

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0988790 A	29-03-2000	AT 240648 T DE 69908052 D1 DE 69908052 T2 DK 988790 T3 EP 0988790 A1 ES 2203021 T3 PT 988790 T SI 988790 T1	27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004 31-10-2003
WO 03024219 A	27-03-2003	FR 2829362 A1 BR 0212689 A CA 2459098 A1 CN 1553770 A EP 1424893 A1 WO 03024219 A1 HU 0401717 A2 JP 2005502713 T US 2004241098 A1	19-10-2004 27-03-2003 08-12-2004 09-06-2004 27-03-2003 28-12-2004 27-01-2005



Intermediates Aktenzeichen PCT/EP2005/002846

A. KLASSI IPK 7	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/90		
	//(A01N43/90,37:52)		
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	assifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AO1N	ole)	
Recherchier	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	owait diasa untar dia racharchierten Gebiete	follon
	to door man, 22	owell diese antei die lecherchienen Gebiete	; raileri
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, WPI Data, CHEM ABS Data		
		•	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Belr, Anspruch Nr.
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID	COMPANY.	
	BASF AKTIENGESELLSCHAFT)	, , , , ,	
ļ	29. März 2000 (2000–03–29)		
	in der Anmeldung erwähnt		
	das ganze Dokument		
Α	WO 03/024219 A (AVENTIS CROPSCIEN	NCF S.A:	
	LABOURDETTE, GILBERT; ZUNDEL, JEA	AN-LUC;	
	LAPPA) 27. März 2003 (2003-03-27)		
	in der Anmeldung erwähnt		
	das ganze Dokument 		
		İ	
	1		
	1		
	i		
	i		
	i		
☐ Weit	and Manufestine and doe Forder brong you Fold One.		
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	Siehe Anhang Patentfamilie	
		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	internationalen Anmeldedatum
aber ni	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips	zum Verständnis des der
"E" älteres L Anmek	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu	3
echaine	ntilchung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	kann allein aufgrund dieser Veröffentlic	hung nicht als neu oder auf
andere soli odr	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu-	tung: die beanspruchte Erfindung
ausgefi	ührt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung mit	einer oder mehreren anderen
eine Be	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht nillichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	naheliegend ist
dem be	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
12	2. Mai 2005	25/05/2005	
		25/ 05/ 2005	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,		
	Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, F	

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interior hales Aktenzeichen
PCT/EP2005/002846

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	_	Datum der Veröffentlichung
EP 0988790	Α	29-03-2000	AT	240648	T	15-06-2003
			DE	69908052	D1	26-06-2003
			DE	69908052	T2	27-11-2003
			DK	988790	T3	22-09-2003
			EP	0988790	A1	29-03-2000
			ES	2203021	T3	01-04-2004
			PT	988790	T	31-10-2003
			SI	988790	T1	31-10-2003
WO 03024219	———— А	27-03-2003	 FR	2829362	A1	14-03-2003
			BR		A	19-10-2004
			CA	2459098	A1	27-03-2003
			CN	1553770	Α	08-12-2004
			EP	1424893	A1	09-06-2004
			WO	03024219	A1	27-03-2003
			HU	0401717	A2	28-12-2004
			JP	2005502713	T	27-01-2005
			US	2004241098	A1	02-12-2004